УДК 541.124-13:533.9

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ВЗРЫВЕ МЕТАЛЛОВ В АКТИВНЫХ ГАЗАХ

Г.Г. Савельев, В.В. Шаманский*, М.И. Лернер**

Томский политехнический университет
*НИИ высоких напряжений. г. Томск
E-mail: jahivolt@mail.tomsknet.ru
**Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск

На основе экспериментально определенной зависимости выхода реакции от исходной концентрации активного газа и зависимости скорости расширения паро-капельного облака предложен подход к анализу кинетики химических реакций при электрическом взрыве проводника Al в активных газах.

Введение

Электрический взрыв металлической проволочки (ЭВП) используется для получения как высокодисперсных металлов, так и их соединений с химически активными газами (O_2, N_2, NH_3, углеводороды и др.) [1–4]. Несмотря на стехиометрически достаточные количества этих газов в электровзрывной камере, химические соединения зачастую образуются в виде композита химическое соединение/металл или даже примесей к металлу. Состав композита зависит от свойств реагентов и условий эксперимента – введенной энергии, концентрации реагентов, давления в системе. Так как состав композита важен для формирования свойств материалов, создаваемых на основе получаемых этим способом нанопорошков, то определение причин и условий образования тех или иных составов и чистых веществ является актуальной задачей.

Специфика реакций, происходящих при ЭВП, состоит в том, что они начинаются при очень высокой начальной температуре ($\sim 10^4$ K) и происходят при ее быстром снижении ($\sim 10^8$ K/c), то есть система первоначально находится в состоянии "холодной" плазмы (ионизация газа ~1 %) с последующей эволюцией к обычным условиям.

В работах [1, 4] были исследованы зависимости выхода реакций от концентраций и давлений газов. На основании проведенных исследований в работах [4, 5] предложен подход к анализу кинетики и механизма реакций, происходящих при ЭВП. В предложенном подходе ионизация не учитывается, для анализа используется зависимость выхода реакции от начальной концентрации, скорость расширения продуктов взрыва проволочки используется для определения температуры реагентов. Сопоставление этих данных позволяет найти такие параметры системы, как радиус, объем и температура, при которых прекращается реакция. В этих работах указано, что более подробное рассмотрение возможно с использованием двух моделей:

(а) модель мгновенного перемешивания реагентов, при которой перемешивание пара металла с активным газом начинается сразу после начала разлета продуктов ЭВП, реакция начинается после снижения температуры системы ниже верхнего порога реакции и степень превращения проволочки определяется объемом газа, доступного для перемешивания за время снижения температуры до нижнего порога реакции;

(б) модель расширения паров металла с последующей реакцией в тонком слое, в которой предполагается предварительное концентрирование паров металла в цилиндрическом слое [9] с последующим взаимодействием и перемешиванием, аналогично модели (а).

Кроме того, возможен третий механизм:

(в) перемешивание паров металла с активным газом сначала не происходит, реакция начинается на более поздних стадиях расширения продуктов ЭВП, когда весь металл сконденсировался в капле. Реакция идет первоначально в монослое на поверхности капель металла, затем, вследствие саморазогрева, более мелкие капли сгорают, а крупные – лишь покрываются тонким слоем продукта, так как их саморазогрев меньше; в этом случае степень превращения металла определяется распределением по размерам первичных металлических частиц.

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных данных по зависимости выхода реакций алюминия с азотом, аммиаком и кислородом с использованием первой модели. Анализ моделей (б) и (в) будет проведен в последующих работах.

1. Экспериментальные данные

Экспериментальные зависимости выходов химических реакций (η) от начальных концентраций активных газов (c_0) были получены на установке, описанной ранее [1]. Электрический взрыв алюминиевой проволоки диаметром d=0,38 мм и длиной l=100 мм, массой 0,03051 г (1,13 ммоль) производили в атмосфере, содержащей активные газы (O_2, NH_3, N_2) при давлениях 1...4·10^5 Па. При этом ввод энергии E=1,8...2,0E_c (E_c – энергия сублимации) производили за время порядка 2 мкс. Методики анализа продуктов описаны в [5]. Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

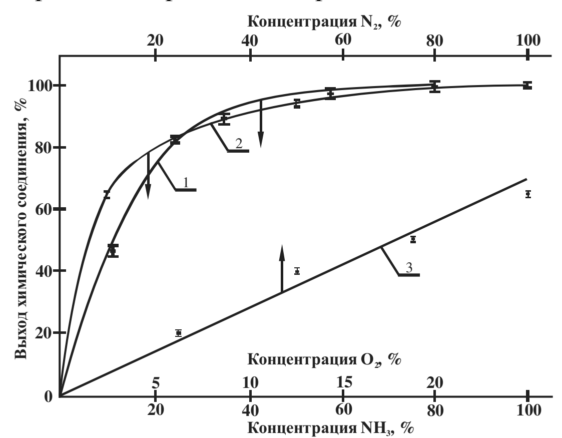


Рис. 1. *Зависимость выходов реакций Al с O_2+Ar (кривая 1), NH_3+Ar (кривая 2) и N_2+Ar (кривая 3) от c_0 активных газов*

Более подробно была исследована система Al+N_2. Для нее, в частности, были проведены исследования продукта реакции Al+N_2 методом электронной микроскопии высокого разрешения (HREM). При применении дифракции электронов и метода светлого/темного поля было показано, что в частично азотированных образцах (ω(AlN)≈70 %), металлические ядра отсутствуют, а на поверхности частиц AlN имеются блоки типа дендритов той же структуры, что и основная частица. Высокое разрешение также не позволило обнаружить иную решетку, то есть неокисленный металл, видимо, находится в аморфном состоянии или в виде отдельных крупных частиц, не попавших в поле микроскопа. (В отличие от этих данных, для других систем часто наблюдаются продукты в виде структур ядро-оболочка [5]).

2. Модель реакции

С использованием наших и литературных данных [6–10] для систем, в которых реакция идет в газовой фазе, может быть предположена следующая картина.

– После нарушения сплошности проводника происходит расширение, диспергирование и испарение металла с образованием паро-капельного облака [6] квазицилиндрической формы [9, 10]. Будем далее рассматривать вариант процесса, в котором существует квазиравновесие между паром и каплями металла и расход пара на реакцию приводит к немедленному испарению металла из капель, так что лимитирует скорость процесса химическая стадия, а стадия испарения-конденсации является быстрой.

– Предположим далее, что после снижения температуры системы до температуры, близкой к $T^0_{равн}$ (при $K_{равн}$=1)химической реакции (но несколько выше ее), происходит образование продукта и, вследствие этого, быстрое перемешива-

ние пара и активного газа, так что объемную начальную концентрацию активного газа перед началом реакции можно принять равной его исходной концентрации (c_0).

– Будем рассматривать только газо-фазную термически активируемую реакцию между металлом и газом, так как ее скорость на много порядков больше, чем реакция на границе конденсированных фаз вследствие ее торможения диффузией реагента через слой продукта; это положение соответствует экспериментальным данным для системы $Al+N_2$, указывающим на отсутствие частиц типа ядро-оболочка, которые образовались бы в случае гетерогенной реакции.

– Предполагаем, что реакция прекращается в результате понижения температуры до некоторого порогового значения температуры T_n, которая ниже $T^0_{равн}$; этой температуре соответствуют τ_n, r_n и V_n – время, радиус и объем цилиндра, при которых прекращается реакция. Для гетерогенной реакции такие параметры тоже могут быть найдены, однако они будут иметь смысл эффективных параметров.

3. Расчет распределения температур в зоне химической реакции

Прямое измерение температуры в процессе ЭВП представляет значительную трудность. В основном при измерениях высоких температур используется метод пирометрии. Результаты измерений этим методом показывают, что при ЭВП развиваются температуры свыше 10^4 K [6]. Однако пирометрия, видимо, дает завышенные значения температуры для атомов и молекул вследствие термической неравновесности процесса на первой его стадии [11]. В этом случае понятие температуры к системе в целом, как известно, неприменимо; и этим параметром можно пользоваться лишь с определенными оговорками – обычно говорят об эффективной температуре.

Если все же предположить, что вводимая энергия ($2E_c \approx 605$ кДж/моль, c_p=21,39 Дж/(моль·K) – для Al [12]) целиком расходуется на нагревание и испарение всего металла, то температура системы в случае Al будет порядка 14000 K. В действительности полного испарения металла не происходит, а образуется паро-капельная смесь. В результате этого часть энергии, направленная на испарение металла, расходуется на нагрев пара, и реальная температура системы может быть выше. С другой стороны, при ЭВП имеет место генерация ударных волн, на которую может уходить до 50 % введенной в проводник энергии [13], кроме того, часть энергии теряется на излучение. Таким образом, оценка температуры в зоне ЭВП представляет сложную задачу. Необходимо также учитывать, что происходящие при ЭВП химические реакции выделяют или поглощают энергию, что также изменяет температуру.

Наиболее простым способом эффективную температуру в зоне ЭВП можно рассчитать из скорости движения контактной границы паро-капельное облако – окружающий газ, в предположении, что передаваемая энергия первоначально расходуется на разрыв химических связей и одностороннее движение атомов. При этом можно воспользоваться законом Максвелла [14]:

$$T_э = \frac{\pi\, m W^2}{8R}, \qquad (1)$$

где $T_э$ – эффективная температура одномерного движения молекул, m – молекулярная масса пара, W – скорость движения контактной границы, R – газовая постоянная.

Изменения средних значений молекулярных масс и квадратов скоростей молекул в формуле (1) для разных систем при постоянстве введенной энергии компенсируют друг друга. Таким образом, $T_э$ зависит только от введённой энергии и будет одинакова для всех систем. Температура системы после перемешивания и установления равновесия между различными степенями свободы будет равна $T_э$, деленной на общее число степеней свободы и расчетная T системы будет зависеть от числа степеней свободы.

Для систем $4Al+3O_2$ и $2Al+N_2$ суммарные числа степеней свободы составили 4,98 и 4,26 соответственно. В случае аммиака суммарное число степеней свободы было рассчитано для системы $Al+1/2N_2+3/2H_2$ (т.к. при температуре выше 1000...1200 K весь аммиак находится в диссоциированном состоянии) и составило 5,18.

Второй метод основывается на определении изменения температуры газа в результате адиабатического сжатия. Адиабатическое сжатие газа, происходящее при прохождении ударной волны, приводит к увеличению температуры газа, которое можно оценить по уравнению [15]:

$$T \approx T_0 \frac{2\gamma(\gamma-1)}{(\gamma+1)^2} M^2, \qquad (2)$$

где T_0 – начальная температура газа (300 K), M – число Маха ($V/V_{звука}$), $\gamma=c_p/c_v$ – показатель адиабаты. Известно [9], что при ЭВП сначала образуется и проходит ударная волна, а затем идет расширение паро-капельной смеси, которое также вызывает адиабатическое сжатие. Температура может быть рассчитана как по отношению к газу в ударной волне, которая опережает фронт паро-капельного облака, так и для самого этого фронта – в зависимости от используемых данных для скорости. В данной работе расчеты проведены для фронта расширяющегося облака атомов Al и для смесей его с газами.

Достаточно подробные данные по скорости разлета продуктов ЭВП в воздушной атмосфере приведены в [1]. Зависимости радиуса разлета для алюминия в воздухе и аргоне приведены в [16]. Из работы [16] видно, что скорость разлета малочувствительна к природе газа при одинаковых E/E_c.

Для расчета зависимости температуры от времени разлета использована экспериментальная кривая скорости разлета продуктов при ЭВП [1], рис. 2,

кривая 1. По этой кривой рассчитали зависимость $T_э$ от времени (τ) по формуле (1), из неё получили кривую 2 (Al) для паров Al, а затем рассчитали зависимости T от τ для других систем с учетом среднего числа степеней свободы – на рис. 2, кривые 2 (O_2), 2 (N_2) и 2 (NH_3), соответственно. Кривая 3 на этом же рисунке – результат расчета по ур. (2) для паров Al.

Из приведенных температурных зависимостей видно, что температурная кривая 3, полученная по ур. (2), лежит близко к кривой 2(Al) для паров Al, найденной по ур. (1). Для дальнейших расчетов использованы кривые, полученные по ур. (1), т.к. в этом случае учтено различие состава систем.

4. Оценка параметров реакционного цилиндра по значениям концентраций активных газов, необходимых для полного превращения металла

В соответствии с принятой моделью реакция прекращается в результате снижения температуры в некотором объеме вокруг диспергирующегося проводника. Зная температурный профиль $T(\tau)$, выход реакции (η), количество вступившего в реакцию газа (ν), а также длину и массу проводника, пользуясь данными рис. 1 и 2 и формулами:

$$\nu = P\cdot Vn/RT,\ V_n = \pi\cdot r_n^2\cdot l, \qquad (3)$$

можно вычислить параметры условного реакционного цилиндра, такие как объем V_n, время τ_n, температуру T_n и радиус прекращения реакции r_n. Рассчитанное из длины и диаметра проводника для наших условий количество Al составляет 1,13 ммоль. В таблице приведены стехиометрические количества вступающих в реакцию газов ($\nu_о$ для одного взрыва). В строках 1–3 приведены результаты расчетов с использованием уравнения (1) размера цилиндра, температуры и времени прекращения реакции в предположении, что в реакционном цилиндре выгорает весь газ. Давление, при котором происходит 100 %-ное превращение металла в этих газах, определено из рис. 1 и по данным [1].

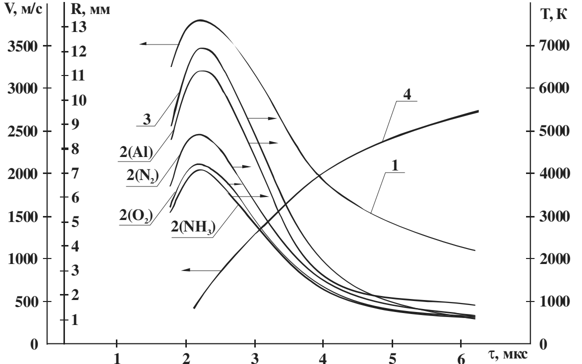


Рис. 2. *Зависимость скорости движения контактной границы паро-капельное облако – окружающий газ и температуры от времени: 1) скорость движения контактной границы [1]; 2) зависимости температуры от времени для систем, расчет по ур. (1): Al+O_2 (2(O_2)), Al+N_2 (2(N_2)), Al+NH_3 (2(NH_3)), Al (пар) (2(Al)), 3) зависимость температуры от времени, расчет по ур. (2); 4) радиус (R) контактной границы паро-капельное облако – окружающий газ [1]*

Из этих данных видно, что радиус и температура прекращения реакции, рассчитанные для азота, физически не корректны: реакция по этому расчету прекращается уже на участке разгона паро-капельной смеси, в области роста температуры. Сама T_n выше температуры равновесия диссоциации AlN (3795 K [5]). Это объясняется грубостью принятой оценки, которая не учитывает кинетики превращения.

Таблица. *Значения параметров для различных систем, определенные из экспериментальных зависимостей выхода от концентрации активного газа (при η=100 % и $\eta=f(c_о)$, P_{100} – парциальное давление активного газа, необходимое для полного превращения металла)*

Система и условия расчета	$\nu_о$, ммоль	$V_{стх}$, мл	$V_п$, мл	P_{100}, 10^{-5} Па	$\tau_п$, мкс	$r_п\cdot10^2$, м	$T_п$, К
Al+O_2+Ar; η=100 %	0,85	95,2	95,2	0,2	>6,2	1,72	300
Al+NH_3+Ar; η=100 %	1,13	12,7	12,7	2	3,6	0,62	2040
Al+N_2 η=100 %	0,567	0,846	0,846	15	2,1	0,15	4870
Al+N_2+Ar; $\eta=f(c_о)$	0,567	$V_{стх}=f(c_о)$	5,60	15	2,84	0,404	3710

Однако приведенные значения r_n и T_n, рассчитанные из экспериментальных данных по полному выходу химических соединений, в сравнительном плане вполне соответствуют обычным представлениям о химической активности газов по отношению к алюминию. Эта активность уменьшается в ряду $O_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow N_2$ по совокупности причин, связанных с термодинамикой реакций и строением молекул реагента: O_2 – бирадикал, из-за наличия неспаренных электронов он имеет повышенную реакционную способность и наибольшее сродство к алюминию; N_2 – очень прочная молекула с тройной связью, известная своей кинетической инертностью. Молекула NH_3 по совокупности этих признаков должна занимать промежуточное положение. Это совпадение рядов – простое отражение того, что выход реакции возрастает с увеличением ее скорости в принятой геометрии реакционной зоны.

5. Оценка параметров реакционного цилиндра с использованием кинетических уравнений газофазных реакций

Поскольку размер реакционного цилиндра в принятой модели определяется температурой прекращения реакции и реакция происходит в одном и том же температурном интервале независимо от концентрации газа, то скорость газовой реакции можно записать в обычном виде:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n, \qquad (4)$$

где c – концентрация газа (концентрация паров Al исключена, так как она не зависит от степени превращения вследствие равновесности стадии испарения-конденсации); $k(T)$ – зависящая от температуры константа скорости реакции.

Выход реакции равен:

$$\eta = \frac{\nu_o - \nu}{\nu_o}, \qquad (5)$$

где ν_o и ν – количество газа, стехиометрически необходимое и оставшееся после реакции. Т.к. $\nu = c \cdot V$, то можно выразить через концентрацию, объем газа, необходимые для полного превращения проводника (V_{cmx}), и V_n. При этом величина V_n постоянна для каждой химической системы при неизменных условиях взрыва. Рассмотрим два случая:

1. "Медленное" охлаждение – $V_n > V_{cmx}$, тогда

$$\eta = 1 - \frac{c \cdot V_n}{\nu_o}, \text{ где } c = \frac{c_o}{[1 + c_o^{n-1}(n-1)F]^{\frac{1}{n-1}}}$$

– для n≠1 и $c = c_o \exp(-F)$ – для $n=1$; так что

$$\eta = \frac{V_n \left(1 - \frac{F}{2c^{0,5}}\right)^2}{n_o}$$

– для $n=0,5$ и

$$\eta = 1 - \frac{V_n}{n_o} c_o e^{-F}$$

– для $n=1$.

Здесь $F = \int_0^{\tau_n} k(\tau) d\tau$ – не зависящая от концентрации функция, характеризующая реакционную способность системы, где $k(\tau)$ – изменяющаяся во времени (с изменением температуры) константа скорости реакции.

Экспериментальные данные (рис. 1) показывают, что этот случай не реализуется, теоретическая зависимость (c_o) противоположна экспериментальной.

2. "Быстрое" охлаждение – $V_n < V_{cmx}$, тогда

$$\eta = \frac{V_n}{\nu_o}(c_o - c), \quad \text{и}$$

при $n = 0,5$:

$$\eta = \frac{V_n F c_o^{0,5}}{n_o} - \frac{F^2 V_n}{4 n_o}; \qquad (6)$$

при $n = 1$:

$$\eta = \frac{V_n c_o}{n_o}(1 - e^{-F}); \qquad (7)$$

при $n = 2$:

$$\eta = \frac{V_n c_o^2}{n_o}\left(\frac{F}{1 + c_o F}\right). \qquad (8)$$

Зависимости экспериментальных значений $\eta(c_o)$ для различных порядков реакции Al с N_2 в линеаризующих координатах представлены на рис. 3, *а–в*.

Видно, что наилучшее согласие экспериментальных и теоретических зависимостей имеет место при $n=0,5$.

Графический анализ дал следующие значения: $F=0,308$; $V_n=5,6$ мл. Рассчитанные также по ур. (3) и рис. 2 величины r_n, T_n и τ_n приведены в таблице (строка 4). В отличие от данных, приведенных в строках 1–3, этот расчет дал физически корректные данные: реакция прекращается на участке понижения температуры.

При этом порядок реакции $n=0,5$ соответствует предполагаемому механизму:

$$N_2 \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} 2N, \; K = k_1/k_1' = [N]^2/[N_2]; \qquad (А)$$

$$N + Al \overset{k_2}{\leftrightarrow} AlN, \qquad (Б)$$

где k_1, k_1', k_2 – константы скоростей соответствующих прямых и обратной реакций, K – константа равновесия диссоциации азота.

В соответствии с этим механизмом стадия (А) обратима, а (Б) – лимитирующая, причем концентрация [Al] не зависит от реакции, поэтому скорость пропорциональна корню квадратному из концентрации N_2:

$$\frac{d[\text{AlN}]}{dt} = k_2 \cdot [\text{Al}] \cdot [\text{N}] \approx k_2 \cdot [\text{Al}] \; K^{0,5} \cdot [\text{N}_2]^{0,5}.$$

Другой важный параметр – температура прекращения реакции T_n в этом случае меньше температуры равновесия реакции (Б). Это делает вероятным газофазный механизм, но не исключает полностью другие, т.к. приведённые оценки температурных профилей нельзя считать точными, не ясен также механизм перемешивания газов за времена порядка 3 мкс и на расстояниях около 4 мм. Эти вопросы нельзя решить на основании представленных данных и расчетов.

Выводы

Таким образом, если химическая реакция протекает в газовой фазе, то предложенная методика позволяет на основании экспериментальных данных о выходах химических реакций и скоростях расшире-

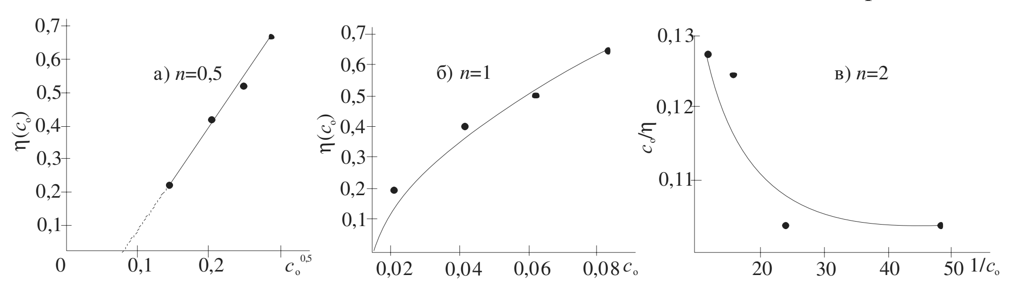


Рис. 3. *Проверка соответствия экспериментальных данных для системы Al+N₂ кинетическими ур. (6–8)*

ния паро-капельного облака оценить такие параметры, как температуру, радиус, объем и время прекращения реакции, а также функцию реакционной способности $F(k,\tau)$ и порядки реакций. Эти параметры, в свою очередь, могут быть использованы для обсуждения соответствия предложенному механизму с точки зрения реалистичности (корректности) их самих, или следующих из них выводов. Выше уже отмечена качественная корректность всех найденных параметров, кроме величины F, которая не обсуждалась. Эта величина имеет смысл интегральной константы скорости реакции. Она включает в себя независящие от температуры и времени величины энергии активации и предэкспоненциального множителя, которые могут быть найдены из данных по зависимости F от параметров взрыва и затем сравнены с имеющимися в литературе расчетными и независимыми экспериментальными величинами для соответствующих элементарных реакций. Такие данные пока отсутствуют. Кроме того, существуют серьезные основания считать, что в зависимости от условий проведения опытов и состава системы возможна реализация других механизмов ЭВП в активных газах. Поэтому, наряду с постановкой новых экспериментов, в дальнейшем необходимо провести анализ уже имеющихся данных с использованием альтернативных моделей, приведенных в начале этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лернер М.И. Управление процессом образования высокодисперсных частиц в условиях электрического взрыва проводников. Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1988. – 161 с.
2. Joncich M.I. Exploding wires and high-temperature chemistry // Progress in high-temperature physics and chemistry. – N.Y.: Pergamon press, 1968. – V. 3. – P. 231–254.
3. Котов Ю.А. Получение нанопорошков методом ЭВП // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. тр. IV Всеросс. конф. – М.: МИФИ, 1999. – С. 60–66.
4. Lerner M.I., Shamanskii V.V., Savel'ev G.G., Yurmazova T.A. Chemical reactions between metals and active gases in the electric explosion of wires for the production of nanopowders // Mendeleev communication. – 2001. – V. 11. – № 4. – P. 159–161.
5. Шаманский В.В. Химические реакции в продуктах электровзрыва Al и Cu в активных газах и свойства получаемых нанодисперсных порошков. Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2004. – 153 с.
6. Бурцев В.А., Калинин Н.В., Лучинский А.В. Электрический взрыв проводников и его применение в электрофизических установках. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 289 с.
7. Kotov Y.A., Samatov O.M. Production of nanometer-sized AlN powders by exploding wire method // Nanostructured materials. – 1999. – V. 12. – P. 119–122.
8. Зяткевич Д.П., Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Олейник Г.С., Пилянкевич А.Н., Покровский Д.Д. Продукты взаимодействия алюминия и азота в низкотемпературной плазме // Порошковая металлургия. – 1978. – № 7. – С. 70–73.
9. Искольдский А.М. Феноменологические основы импульсного электрического нагрева металлов. Дис. ... д-ра ф.-м. наук. – Томск, 1985. – 218 с.
10. Гаврилов В.Н. Динамика разлета продуктов электрического взрыва проводников. Дис. ... канд. ф.-м. наук. – Екатеринбург, 1985. – 112 с.
11. Искольдский А.М., Пинус В.К., Эпельбаум Я.Г. Электрический взрыв проводников. Теория явления. 1. Препринт № 30 ИАиЭ СО АН СССР. – Новосибирск: ИАиЭ, 1976. – 31 с.
12. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
13. Yavorovsky N.Y., Domashenko V.G., Balukhtin P.V. Production of ultradispersed powders with electric explosion method // Proc. of the 4th Korea-Russia Intern. Symp. on Science and Technology. – KORUS 2000, Korea, University of Ulsan, 2000. – P. 280–285.
14. Кикоин А.К., Кикоин И.К. Молекулярная физика. – М.: Наука, 1976. – 480 с.
15. Великович А.Л., Либерман М.А. Физика ударных волн в газах и плазме. – М.: Наука, 1987. – 295 с.
16. Котов Ю.А., Азаркевич Е.И., Бекетов И.В., Демина Т.М., Мурзакаев А.М., Саматов О.М. Получение нанопорошков оксидов металлов электрическим взрывом проволоки // В сб.: Структура, фазовые превращения и свойства нанокристаллических сплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – С. 28–36.